Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Einwirkung einiger Aldehyde auf p-Methylchinaldin.

Inaugural - Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Montag, den 6. März 1905, mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Hermann Matschke.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Albert Schmidt,**

Herr Dr. phil. **Karl Jaschke.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1905

Dem Andenken meiner Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1903/04 und im Sommer-Semester 1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. Ladenburg

für die vielseitige Anregung und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozenten Dr. W. Herz

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

verpflichtet, deren ausserordentliches Wohlwollen und deren Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Ebenso spreche ich den Herren

Dr. Baumann,

Dr. Loeffler,

Dr. Wysogorski,

Dr. Schmidt

für das Interesse, dass sie mir stets bewiesen, sowie für ihre stete Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0144

Obwohl die zum Teil heilkräftige, zum Teil giftige Wirkung der Alkaloïde schon seit Jahrhunderten bekannt war, begann eine wissenschaftliche Erforschung jener Pflanzenstoffe verhältnismässig spät. Die Scheu, mit menschlichen Kräften nnd Hilfsmitteln in das durch Annahme einer Lebenskraft sanktionierte Gebiet des organischen Lebens einzugreifen, war es vor allem, welche die Forscher von derartigen Untersuchungen abhielt. Es darf uns daher nicht Wunder nehmen, wenn die Geschichte der Alkaloïdchemie erst im Anfang des vorigen Jahrhunderts beginnt.

Derosne[1]) gewann im Jahre 1803 aus dem Opium eine krystallinische Substanz, die er „Opiumsalz" nannte und die er nach zwei verschiedenen Methoden isolierte. Nach der einen Methode dargestellt war dies Opiumsalz Narcotin nach der anderen Morphin. Er scheint aber weder die basische Natur dieser Verbindungen noch die grosse Wichtigkeit dieser Stoffe erkannt zu haben, und daher gebührt das Verdienst, die Bedeutung derartiger Verbindungen und ihre Basizität betont zu haben, einem deutschen Apotheker, Sertürner[2]). Dieser veröffentlichte 1806, dass er aus dem Opium eine Verbindung erhalten habe, die basisch reagierte, sich mit Säuren unter Salzbildung vereinigte und im Opium an eine organische Säure, die Mekonsäure, gebunden vorkäme.

Auffallenderweise fanden seine Untersuchungen nicht sonderliche Beachtung. Erst als Sertürner die Resultate

---

[1]) A. ch. 45, 257.

[2]) Trommsdorffs Journal der Pharmacie 13, 1, 234; 14, 1, 47.

seiner Forschung 1817 in seiner Abhandlung: „Ueber das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage und die Mekonsäure als Hauptbestandteile des Opiums", niederlegte, lenkte er die Aufmerksamkeit und das lebhafte Interesse der Chemiker auf das Gebiet der organischen Pflanzenbasen und gab dadurch den ersten Anstoss zu einer grossen Zahl erfolgreicher Arbeiten.

Diese Bemühungen zeitigten eine ganze Reihe von Entdeckungen auf jenem Gebiet, sodass 1833 die wichtigsten Alkaloïde aufgefunden waren. Als die bekannteren der in dieser Zeit entdeckten nennt Ladenburg[1]) die folgenden: Narcotin (Robiquet 1817), Strychnin (Pelletier und Caventou 1818), Veratrin (Meissner 1818), Brucin (Pelletier und Caventou 1819), Chinin und Cinchonin (Pelletier und Caventou 1820), Solanin (Desfosses 1820), Coniin (Giesecke 1827), Nicotin (Reimann und Posselt 1828), Atropin (Mein 1821), Codeïn (Robiquet 1832), Aconitin, Hyoscyamin (Geiger und Hesse 1833).

Hatten nun auch zahlreiche Analysen von Liebig, Gerhardt, Regnault und Laurent die Zusammensetzung dieser Verbindungen richtig ermittelt, so blieb doch zunächst näheres über ihre Konstitution unbekannt. Die sehr komplizierten Formeln der Alkaloïde waren es vor allem, welche die theoretischen Betrachtungen über diese Verbindungen erschwerten.

Berzelius erklärte ihre basischen Eigenschaften damit, dass sie Ammoniak an eine indifferente Gruppe gebunden enthielten. Von anderen wurde wieder angenommen, dass der Stickstoff mit Sauerstoff verbunden wäre, oder dass er sich in einer dem Cyan ähnlichen Form vorfände. Erst Liebig fand hier die richtige Lösung. Er betrachtete diese Basen als Ammoniak, in dem ein Wasserstoffatom durch ein organisches Radikal ersetzt ist.

Auf diesem Standpunkt befand sich die Chemie der Alkaloïde im Anfang der dreissiger Jahre des vorigen Jahr-

[1]) Handwörterbuch d. Chemie I 214.

hunderts, als sie von einer ganz anderen, völlig unerwarteten Seite eine bedeutende Förderung erhielt. Im Jahre 1834 gewann Runge[1]) aus dem Steinkohlenteer eine Base von der Formel:

$$C_9H_7N,$$

die von ihm Leukol genannt wurde. Einige Jahre später entdeckte Anderson[2]) im Dippel'schen Tieröl eine Base von der Zusammensetzung

$$C_5H_5N,$$

die den Namen Pyridin erhielt. Und bald folgte die Entdeckung einer Reihe von ganz ähnlichen Verbindungen, die eine besondere Gruppe von organischen Körpern zu bilden schienen. Dass die soeben erwähnten, durch Pyrogenese erhaltenen Basen mit den vegetabilischen Alkaloïden in engem Zusammenhang ständen, wurde anfangs in keiner Weise erwartet; und doch führten sofort die ersten Untersuchungen, die zur Konstitutionsaufklärung der Alkaloïde unternommen wurden, zu diesem Resultat.

Gerhardt[3]) erhielt 1842 aus dem Cinchonin, einem aus der Chinarinde von Pelletier und Caventou[4]) gewonnenen Alkaloïd, bei der Destillation mit Aetzkali eine Base, welche die Zusammensetzung

$$C_9H_7N$$

hatte, und die er als Chinoleïn bezeichnete. Selbstverständlich lag der Gedanke nahe, dass diese Base mit dem aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Leukol identisch sei. Da aber die beiden Basen verschiedene Farbenreaktionen gaben, wurden sie anfangs nur als isomer angesehen.

Erst Hofmann[5]), Hoogewerff und van Dorp[6]), Jakobsen und Reimer[7]) wiesen nach, dass diese Ver-

[1]) Poggendorffs Annalen d. Physik u. Chemie 31, 68.
[2]) Transactions of the royal Society of Edinburgh 20, 251.
[3]) A. 42, 310; 44, 279.
[4]) A. ch. (2) 15, 291, 337.
[5]) A. 47, 31; 74, 15.
[6]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. 1, 107; 2, 41.
[7]) Ber. 16, 513. 1082.

schiedenheiten nur durch Verunreinigungen mit anderen Basen verursacht würden, dass also das Leukol und das Chinoleïn oder das Chinolin, wie es später allgemein genannt wurde, wirklich identische Verbindungen sind. Durch dieses unerwartete Resultat war der erste Beweis geliefert, dass die aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Basen mit den Pflanzenalkaloïden in engem Zusammenhang stehen.

Die in der Folgezeit auf diesem Gebiet angestellten Untersuchungen bewiesen vollkommen die Richtigkeit dieser Anschauung. Williams[1]) isolierte 1855 aus den Destillationsprodukten des Cinchonins mit Kali noch eine andere Base von der Zusammensetzung

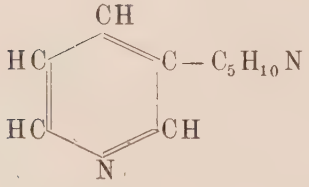
$$C_{10}H_9N,$$

das Lepidin, das sich als identisch mit dem aus dem Steinkohlenteer von demselben Forscher gewonnenen Iridolin erwies.

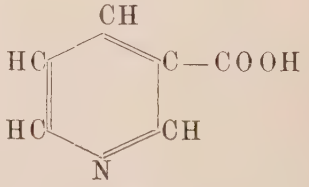
Besonders wichtig für die Aufklärung des Baus war das Verhalten vieler Alkaloïde bei der Oxydation. Huber[2]) gelangte 1867 durch Einwirkung von Chromsäure auf Nikotin zu einer Säure

$$C_6H_5NO_2,$$

die den Namen Nikotinsäure erhielt, und die später als β-Picolincarbonsäure erkannt wurde.



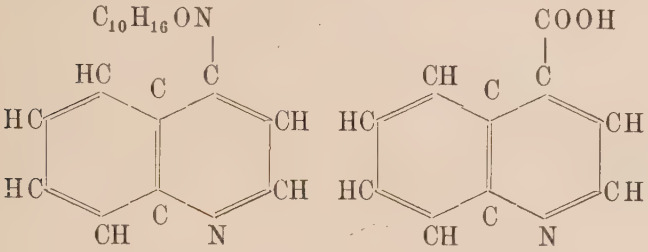
Nikotin



Nikotinsäure

[1]) J. 1885, 550; 1856, 536; 1863, 431.
[2]) A. 141, 271. Ber. 3,843.

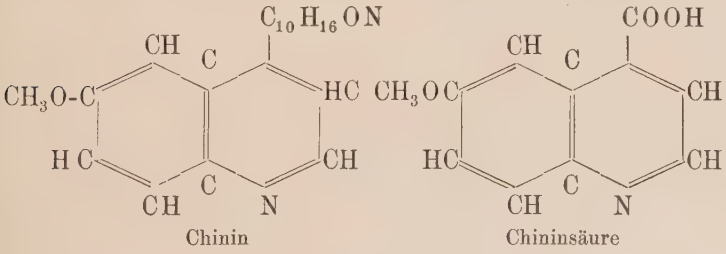
Caventou und Willm[1]) fanden in den Oxydationsprodukten des Cinchonins mit Kaliumpermanganat die Cinchoninsäure, die sich als γ-Chinolincarbonsäure erwies.



Durch Oxydation des Chinins gelangte Skraup[2]) 1879 zur Chininsäure

$$C_{11}H_9NO_3,$$

die das p-Methoxyderivat der Cinchoninsäure darstellt.



Beim Abbau des Papaverins durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt Goldschmidt[3]) neben anderen Zersetzungsprodukten die Cinchomeronsäure, eine β-γ-Pyridindicarbonsäure. Auf diese Weise gelangte man bei einer ganzen Reihe von Alkaloïden zu Säuren, die bei der Destillation mit Kalk Pyridin- oder Chinolinbasen lieferten.

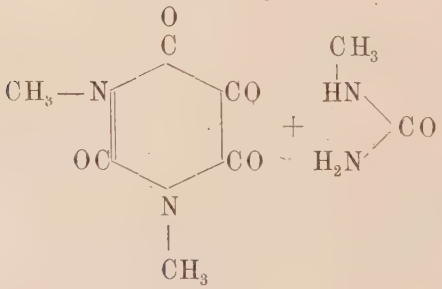
Als man nun endlich den engen Zusammenhang, der die Chinoline mit den Pyridinen verknüpft, teils durch Syn-

[1]) A. Supl. 7, 247.
[2]) M. Ch. 2, 589; 4, 695. Ber. 12, 1106; 16, 2684.
[3]) M. Ch. 7, 485; 9, 327.

these teils durch direkten Abbau des Chinolins zum Pyridin erkannt hatte, gelangte man auf verschiedenen Wegen zu dem gleichen Resultat, dass die meisten Alkaloïde Pyridinderivate sind. Dies veranlasste Königs[1]) im Jahre 1880, aus den Alkaloïden eine natürliche Klasse des chemischen Systems zu bilden. Er ging dabei von dem Gedanken aus, dass die meisten Alkaloïde als letztes Zersetzungsprodukt ein und dieselbe Base, das Pyridin, liefern, dass sie also als Abkömmlinge dieser Base aufzufassen sind, so wie das Benzol die Grundlage der aromatischen und das Methan die Basis der aliphatischen Körper darstellt.

In der Tat hatte diese Einteilung etwas sehr bestechendes, doch in dem Augenblick, als man den Satz aufstellte, musste man gleichzeitig zugeben, dass er nicht von allgemeiner Giltigkeit sei. Denn zahlreiche Ausnahmen durchbrachen die Regel. Ich möchte hier nur an zwei wichtige Beispiele, das Coffeïn und das Theobromin, erinnern, die in keiner Beziehung zur Pyridin- oder Chinolinreihe stehen. Der Hinweis auf die von Rochleder[2]), Maly und Andreasch[3]) angestellten Untersuchungen wird genügen, um die chemische Verwandtschaft des Coffeïns mit einer ganz anderen Gruppe vor Augen zu führen. Bei der Behandlung mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure spaltet sich das Coffeïn in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff.

$$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + 2O =$$

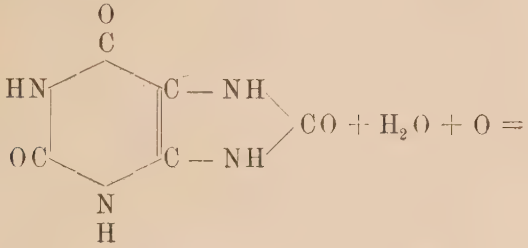


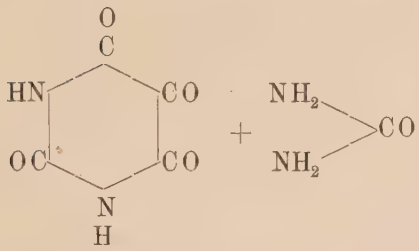
[1]) Studien über die Alkaloïde.

[2]) A. 50, 231; 63, 201; 69, 120; 71, 1.

[3]) M. Ch. 3, 92.

Die ganz analoge Behandlung der Harnsäure ergibt Alloxan und Harnstoff.



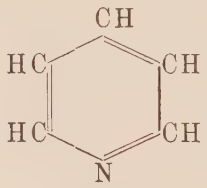


Die Aehnlichkeit der beiden Reaktionen zeigt deutlich die Beziehungen, die das Coffeïn mit der Harnsäure verknüpfen. Weitere Ausnahmen sind das Betaïn und das Muscarin, die zusammen mit dem Cholin und Sinapin eine besondere Gruppe von quaternären Basen bilden, die als Abkömmlinge der aliphatischen Amine aufzufassen sind.

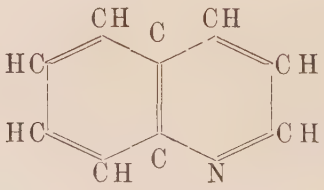
Waren nun auch eine Reihe von Alkaloïden vorhanden, die eine Ausnahme von der aufgestellten Regel bildeten, so stand doch fest, dass der bei weitem grösste Teil der Alkaloïde Derivate der Pyridin- und Chinolinreihe sind. Wenn man daher davon absehen musste, aus den Alkaloïden eine Klasse chemisch einheitlicher und scharf begrenzter Verbindungen zu machen, so liess man es bei einer auch heut noch allgemein giltigen Definition bewenden, welche besagt, dass man unter der Gruppe der Alkaloïde stickstoffhaltige, organische Basen versteht, die sich vor allem im Pflanzenorganismus bilden[1]).

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie I, 213.

Zu der Zeit, als unter dem Einfluss der genialen Benzolhypothese Kekulés die Chemie der aromatischen Verbindungen einen mächtigen Aufschwung nahm, da sprach Körner[1]) im Jahre 1869 für die Pyridinreihe eine ähnliche Auffassung aus. Die grosse Beständigkeit des Pyridins, ferner die Analogie, die in seinen Derivaten mit den entsprechenden der Benzolreihe zu Tage tritt und ihren besonders scharfen Ausdruck in den Isomerieverhältnissen findet, veranlasste Körner, dem Pyridin eine dem Benzol analoge Konstitution zuzuschreiben und seinen Molekülbau als einen geschlossenen Ring zu betrachten, der von fünf CH-Gruppen und einem Stickstoff gebildet wird.



Nach dieser Theorie würde dementsprechend das Chinolin als ein Naphtalin anzusehen sein, in dem eine der CH-Gruppen in α-Stellung durch ein Stickstoffatom ersetzt ist.



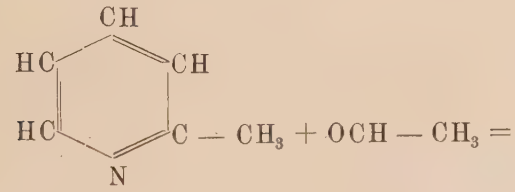
Diese Hypothese wurde der Ausgangspunkt für die weiteren Forschungen in der Pyridin- und Chinolinreihe. Immer deutlicher traten nun auch die Beziehungen dieser künstlich hergestellten Verbindungen mit den natürlichen Alkaloïden hervor. Doch die unbedingte Richtigkeit der Anschauung, dass die natürlichen Alkaloïde Derivate der

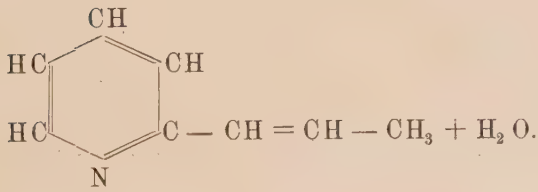
[1]) Gironale dell Academia di Palermo. 1869.

Pyridine sind, konnte erst mit vollkommener Sicherheit erwiesen werden, wenn es glückte, die Synthese eines Alkaloïds auszuführen, das heisst, es gewissermassen von den Elementen aus aufzubauen.

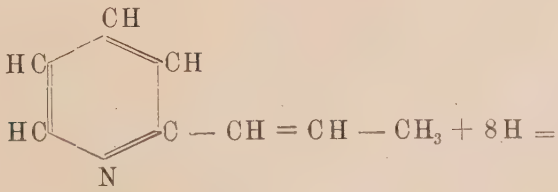
Das Verdienst, die erste wirklich vollständige Synthese eines solchen Alkaloïds durchgeführt zu haben, gebührt Ladenburg. Es gelang ihm 1886 das Coniin, das wirksame Prinzip des Schierlings, synthetisch darzustellen.

Ladenburg[1]) ging hierbei von dem Allylpyridin aus, das er durch Kondensation von α-Picolin und Acetaldehyd gewann.

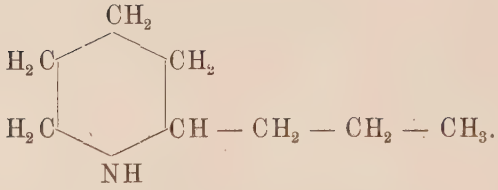




Das letztere wurde nach der Ladenburg'schen Reduktionsmethode mittelst Natrium und Alkohol in α-Propylpiperidin übergeführt.



[1]) Ber. 22, 1403 27, 3062; 28, 163, 1991; 30, 485.

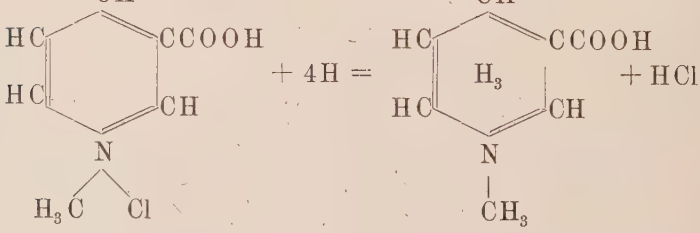


Dieses α-Propylpiperidin zeigte mit dem natürlich vorkommenden Coniin eine auffallende Aehnlichkeit. Das spezifische Gewicht, der Siedepunkt, der Geruch und die physikalischen Eigenschaften waren dieselben. Nur in einem Punkt unterschied sich die synthetisch erhaltene Base von dem natürlichen Alkaloïd. Sie war optisch inaktiv, während das Coniin rechtsdrehend ist.

Durch den asymmetrischen Kohlenstoff aber, den das Coniin besass, liess sich mit Recht eine Spaltung in die beiden optisch-aktiven Modifikationen erwarten, was Ladenburg auch in der Tat durch fraktionierte Krystallisation des Bitartrats gelang.

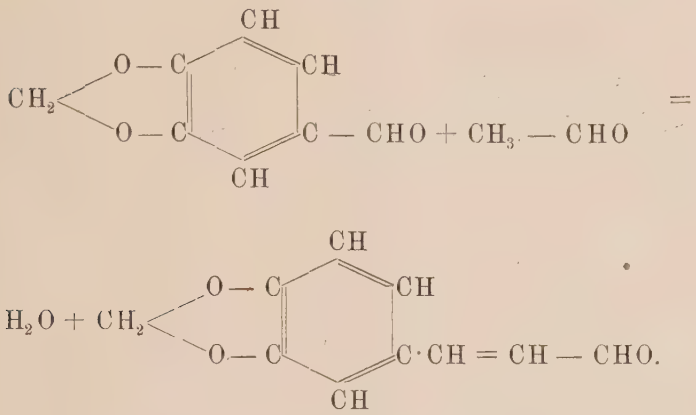
Seitdem sind eine Reihe von Alkaloïden synthetisiert worden, von denen ich hier nur die wichtigsten anführen möchte.

Jahns[1]) gewann bei der Reduktion des Chlormethylats der Nikotinsäure mit Zinn und Salzsäure das Arecaïdin ein in der Betelnusspalme vorkommendes und von Jahns isoliertes Alkaloïd.

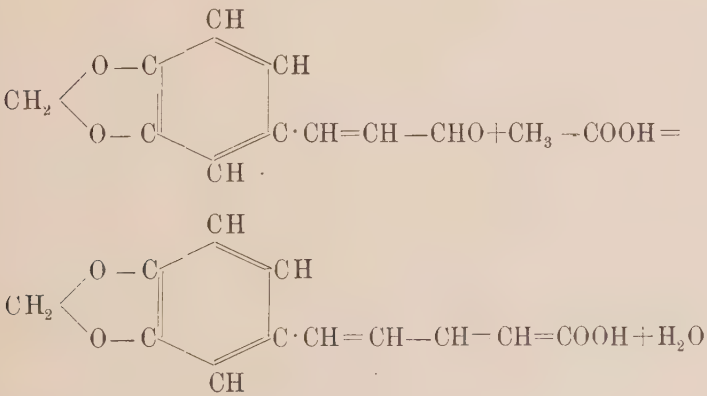


[1]) Ber. 21, 3404; 23, 2972; 24, 2615.

Ladenburg und Scholtz[1]) gelang es im Jahre 1894, das im Pfeffer enthaltene Piperin synthetisch darzustellen. Sie gingen dabei vom Piperonal aus und kondensierten dasselbe durch verdünnte Sodalösung mit Acetaldehyd, wodurch zuerst das Piperonylacroleïn entstand.



Dieses letztere wurde weiterhin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt, wobei sich das Reaktionsprodukt mit der Piperinsäure als identisch erwies:

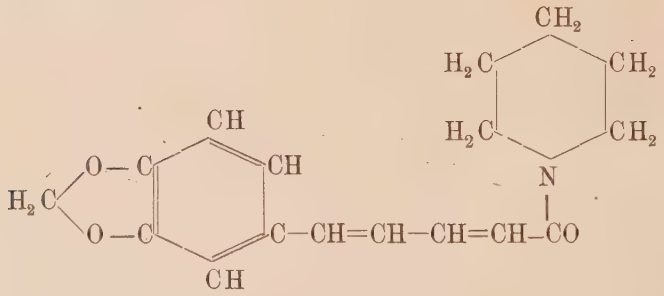


[1]) Ber. 27, 2958.

Nach den Angaben von Rügheimer[1]), der Piperin aus Piperinsäurechlorid und Piperidin erhalten hatte, liessen Ladenburg und Scholtz Phosphorpentachlorid auf Piperinsäure einwirken. Das entstandene Chlorid der Piperinsäure wurde mit überschüssigem Piperidin erwärmt und schliesslich das Piperin erhalten.

$$C_{11}H_9O_2 \cdot COCl + C_5H_{11}N = C_5H_{10}N - CO - C_{11}H_9O_2 + HCl$$

Bei dieser Reaktion ist es offenbar das Imidwasserstoffatom, welches mit dem Chlor des Piperinsäurechlorids reagiert hat, so dass dem Piperin folgende Formel zukommt:



Von besonderem Interesse sind auch die von E. Fischer,[2]) in den Jahren 1895—98 veröffentlichten Synthesen des Coffeïns und Theobromins.

Ausser dieser kleinen Zahl vollständiger Alkaloïdsynthesen kennen wir noch eine Reihe partieller Synthesen, die von den Spaltungsprodukten der Alkaloïde ausgehend durch geeignete Kondensationsmittel wieder zum Ausgangsalkaloïd zurückführen.

Eine teilweise Synthese des Atropins, eines in der der Wurzel der Tollkirsche vorkommenden Alkaloïds, wurde von Ladenburg[3]) 1879 ausgeführt, indem er tropasaures Tropin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzte.

---

[1]) Ber. 15, 1390.
[2]) Ber. 28, 3125; 30, 559; 31, 2563.
[3]) Ber. 12, 941.

$$\underset{\text{Tropasäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} = \underset{\text{Atropin}}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O$$

Analog ist die von Ladenburg[1]) gefundene Synthese des Atropamins.

$$\underset{\text{Atropasäure}}{C_9H_8O_2} + \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} = \underset{\text{Atropamin.}}{C_{17}H_{21}NO_2} + H_2O$$

Liebermann[2]) gelang es, für das in der Medizin höchst wichtige Cocaïn ein ergiebiges Darstellungsverfahren zu finden, das auch auf einer partiellen Synthese beruht. Untersuchungen von Lossen[3]), Calmels und Gossin[4]) hatten schon früher gezeigt, dass das Cocaïn durch Mineralsäuren, Barytwasser oder Alkalilaugen in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol gespalten wird.

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9G_{15}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_4O.$$

Hieraus ergab sich, dass das Cocaïn ein Ecgonin $C_9H_{15}NO_3$ vorstellt, in dem ein Wasserstoffatom durch die Benzoylgruppe und ein anderes durch die Methylgruppe ersetzt ist, dass es also ein Methylbenzoylecgonin von der Formel

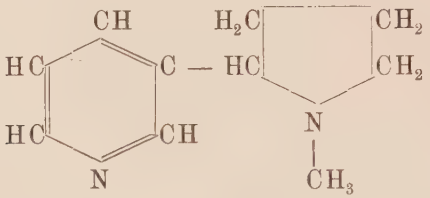
$$C_9H_{13}NO_3(COC_6H_5)(CH_3) \text{ ist.}$$

Gestützt auf diese Tatsache liess Liebermann Benzoësäureanhydrid auf Ecgonin einwirken, das unter den medizinisch unbrauchbaren Cocanebenalkaloïden aufgefunden wird. Das so erhaltene Benzoylecgonin führte er durch Methylierung mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure in methylalkoholischer Lösung in das Cocaïn über. Durch dieses überaus praktische Verfahren konnte er das sonst unbrauchbare Ecgonin in Cocain überführen und gewann so eine bedeutendere Menge reines Cocaïn als überhaupt ursprünglich in der Pflanze gebildet war.

---

[1]) A. 217, 290.
[2]) Ber. 21, 3196; 27,2051.
[3]) A. 133, 351.
[4]) C. r. 100, 143.

Pinner[1]) bezeichnet das Nikotin in seinen Arbeiten als ein β-Pyridil-α-N-Methylpyrrolidin, dem die jetzt allgemein anerkannte Formel zukommt:



In neuerer Zeit fand diese Annahme eine glänzende Bestätigung durch die von Pictet und Crépieux[2]) angestellten Synthesen.

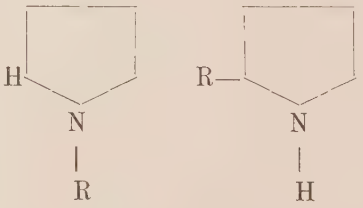
Ebenso wie aus schleimsauren Ammoniak das Pyrol entsteht,

$$\begin{array}{l} CHOH - CHOH - COONH_4 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = \\ BHOH - CHOH - COONH_4 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CH = CN \end{array} \!\!> NH + NH_3 + 4H_2O + 2CO_2$$

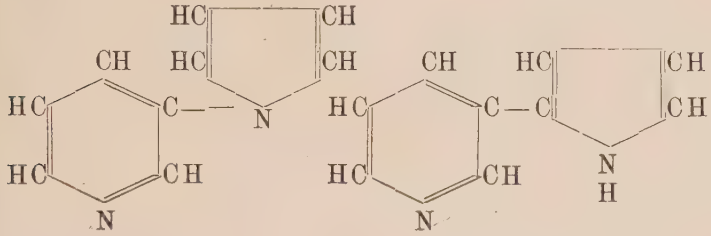
so erhielten Pictet und Crépieux durch trockene Destillation von schleimsaurem β-Aminopyridin das N-β-Pyridylpyrrol.

Durch Arbeiten von Ciamician[3]) war es bekannt, dass die Abkömmlinge des Pyrrols, die ein Kohlenstoffradikal am Stickstoff gebunden enthalten, bei stärkerem Erhitzen eine molekulare Umlagerung erfahren. Das Radikal verlässt dann das Stickstoffatom und wandert an ein α-Kohlenstoffatom.



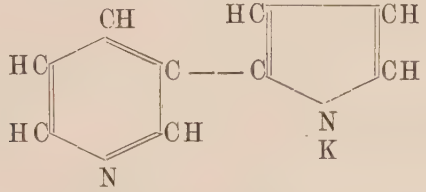
[1]) Ber. 25, 2807; 26, 292, 765; 27, 2861, 1932.
[2]) Ber. 18, 1828; 20, 698; 22, 659, 2518.
[3]) Ber. 28, 1904; 31, 2018.

Analog hierzu wurde das Pyridilpyrrol durch eine zur dunklen Rotglut erhitzte Röhre geleitet und dadurch ein fester Körper erhalten, der als α-β-Pyridilpyrrol zu betrachten ist.

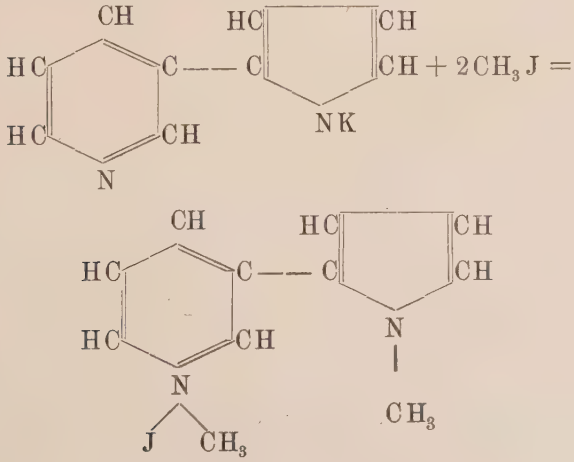


N-β-Pyridylpyrrol α-β-Pyridylpyrrol.

Das am Stickstoff des Pyrrolringes haftende Wasserstoffatom des α-β-Pyridylpyrrols lässt sich durch Kalium ersetzen und bildet dadurch ein Salz.



Pictet und Crépiaux liessen nun auf diese Verbindung Jodmethyl einwirken und erhielten so das Jodmethylat vom N-Methyl-α-β-Pyridylpyrrol.

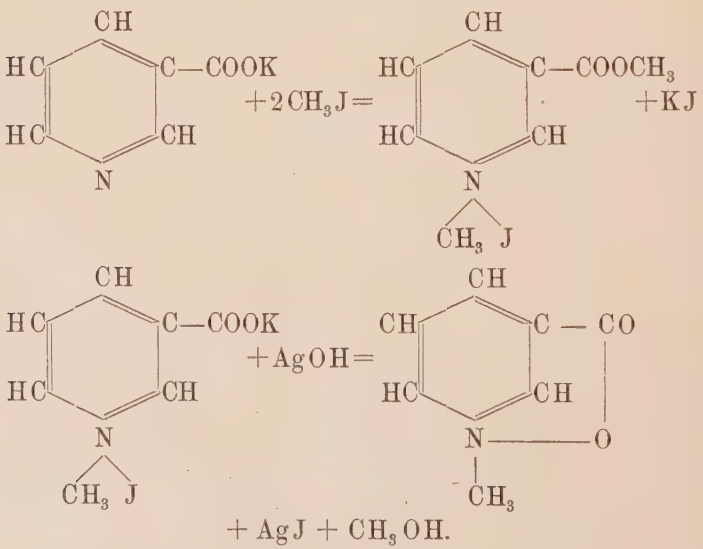


Wenn wir nun auch noch weit davon entfernt sind, sämtliche Alkaloïde synthetisch darstellen zu können, so ist die Chemie der Alkaloïde jedoch schon so weit vorgeschritten, dass wir uns bei der Mehrzahl eine Vorstellung von ihrem inneren Bau machen können. Es würde zu weit führen, näher auf die meistens sehr komplizierten Untersuchungen einzugehen, die von hervorragenden Forschern zur Aufklärung der Konstitution gemacht worden sind.

Auch trifft man hier nicht selten auf Meinungsverschiedenheiten über diesen oder jenen Punkt, der noch der völligen Aufklärung bedarf.

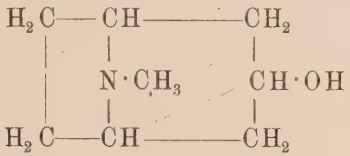
Ich möchte im nachstehenden nur noch einige wichtige Alkaloïde und ihre nach neueren Forschungen aufgestellten Konstitutionsformeln anführen und damit zeigen, dass die Grundlage für ihren Aufbau die Pyridin- oder die Chinolinreihe bildet.

Hantzsch[1]) erhielt das Trigonellin beim Erhitzen von nikotinsaurem Kali und Jodmethyl auf 150° und darauffolgender Behandlung mit Silberoxyd.

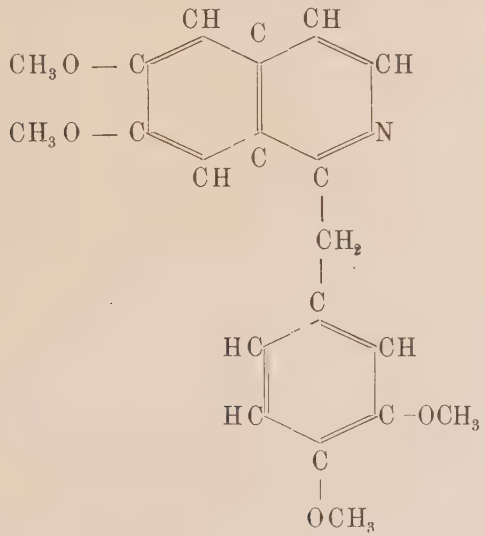


[1]) Ber. 19, 31.

Das Trigonellin ist demnach das Methylbetaïn der Nikotinsäure. Die Konstitution des Atropins, mit dessen Erforschung sich Ladenburg[1]) in langen und bedeutsamen Untersuchungen beschäftigt hat, ist in neuester Zeit von Willstätter[2]) durch eine komplizierte Synthese des Tropins aufgeklärt worden. Dem Tropin, dem Spaltungsprodukt des Atropins, kommt die folgende Formel zu:



Nach den Arbeiten von Goldschmidt[3]) 1883—1889 ist das Papaverin als ein Derivat des Isochinolins aufzufassen, dessen Bau wahrscheinlich der folgenden Formel entspricht:

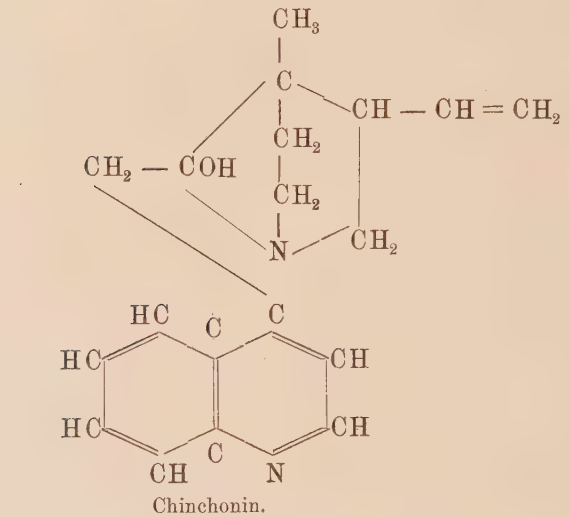


[1]) Ber. 12, 942; 13, 252; 14, 227; 2126, 2403; 15, 1028, 1140 16, 1408; 17, 157; 20, 1647; 23, 1780, 2225; A. 217, 74.

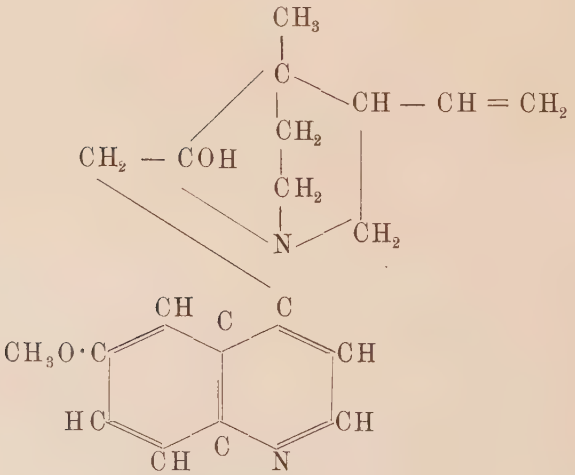
[2]) Ber. 34, I, 129; II. 3163.

[3]) M. 4, 704; 6, 372, 667, 954; 7, 485. 8, 510; 9, 42, 327, 349, 762, 778. 10, 156, 673, 692; 13, 697; 17, 491.

Miller und Rohde[1]) schlagen für Cinchonin und Chinin folgende Konstitutionsformeln vor:



Chinchonin.



Chinin.

[1]) Ber. 27, 1187, 1279; 28, 1056.

In dem recht komplizierten Gebiet der Alkaloïde gelangte man auf diese Weise zu einer Einteilung, die vor allem die auf Konstitutionsähnlichkeit Rücksicht nimmt. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet hat man die nachstehenden Gruppen zu unterscheiden.

1. Pyridinderivate:
   die Schierlingsalkaloïde, das Piperin, das Trigonellin, die Alkaloïde der Aracannuss, das Nikotin, die Jaborandialkaloïde, das Cytisin, das Sparteïn und die Lupinenalkaloïde.
2. Pyridin- und Pyrrolidinderivate:
   die Solanaceenalkaloïde und die Cocaalkaloïde.
3. Chinolinderivate:
   die Chinaalkaloïde.
4. Isochinolinderivate:
   die Opiumalkaloïde.
5. Alkaloïde, die den Pyridinkern sehr wahrscheinlich enthalten, aber in einem bisher unbekannten Kondensationszustand: die Alkaloïde der Strychnosarten.
6. Alkaloïde, die keinen Pyridinring besitzen: das Colchicin, die Xanthingruppe, das Asparagin, das Cholin.
7. Alkaloïde unbekannter Konstitution.

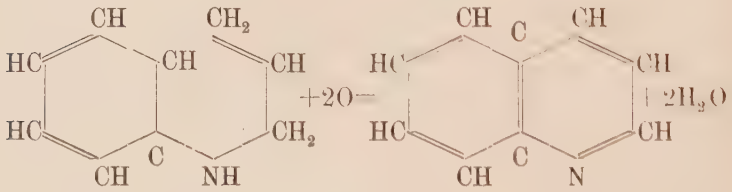
So wie die Forschung der natürlichen Alkaloïde einerseits in den letzten Jahrzehnten einen mächtigen Aufschwung genommen hat, so sind es andererseits die künstlichen Alkaloïde, die zu gleicher Zeit eine hervorragende Förderung erfahren haben. Wie oben schon erwähnt, bildet die Kekulé'sche Hypothese die Grundlage für unsere Anschauung über die Konstitution der Pyridin- und Chinolinbasen. Es kann kein Zweifel darüber obwalten, dass der beste Stützpunkt für eine solche Theorie die Synthese ist.

Hatte nun Ladenburg[1]) durch die Piperidinsynthese den klarsten Beweis für den ringförmigen Bau der Pyridine geliefert, so tritt uns die Richtigkeit dieser Anschauung bei

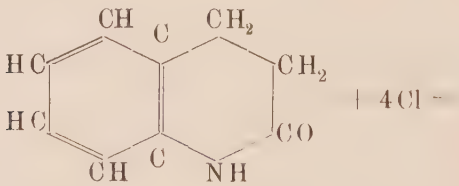
[1]) Ber. 18, 2956, 3100.

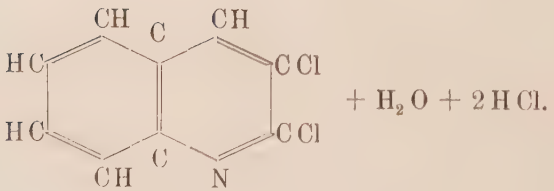
den Chinolinen am deutlichsten durch die Synthesen von Königs[1]) und Baeyer[2]) entgegen.

Königs erhielt das Chinolin durch Ueberleiten von Allylanilindämpfen über rotglühendes Bleioxyd.

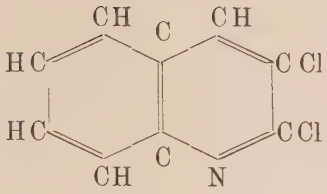


Durch aufeinanderfolgende Behandlung des Hydrocarbostyrils, des inneren Anhydrids der o-Amidohydrozimmtsäure, mit Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffsäure wandelte Baeyer das Hydrocarbostyril in Chinolin um.

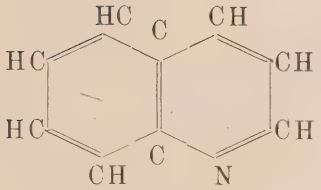




[1]) Ber. 12, 453.
[2]) Ber. 12, 466, 1320.



+ 4HJ =



+ 2HCl + 4J.

Von der grossen Zahl der in letzter Zeit auf diesem Gebiet veröffentlichten Synthesen will ich nur näher auf die Methode von Döbner und von Miller[1]) eingehen, die auch in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung des p-Methylchinaldins angewandt wurde. Sie ist ohne Zweifel eine der besten Darstellungsmethoden für Chinaldine und substituierte Chinaldine.

Doebner und v. Miller erhitzten auf dem Wasserbade mehrere Stunden ein Gemisch von Anilin, Paraldehyd und konzentrierter Salzsäure und erhielten schliesslich eine bedeutende Ausbeute an Chinaldin.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist bis heut noch nicht vollkommen aufgeklärt. Wahrscheinlich vollzieht er sich analog der Skraup'schen Synthese, indem sich zuerst unter dem wasserentziehenden Einfluss der konzentrierten Salzsäure zwei Moleküle Acetaldehyd zu Crotonaldehyd kondensieren. Dieser verbindet sich dann mit Anilin zu Crotonylenanilin, welches unter Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff Chinaldin bildet. Die folgenden Gleichungen sollen den Vorgang vor Augen führen.

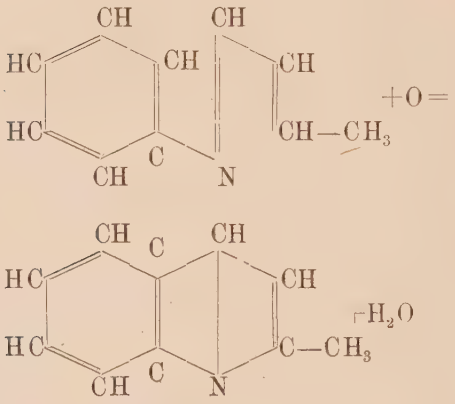
---

[1]) Ber. 14, 2812; 15, 3075; 16, 2464; 17, 1698; 18, 1646; 24, 1720; 25, 2072.

I. $2CH_3 - CHO = CH_3CH = CHCHO + H_2O.$

II. $C_6H_5NH_2 + CHO - CH = CH - CH_3 =$
$C_6H_5N = CH - CH = CH - CH_3 + H_2O.$

III.



Die Synthese von Doebner und von Miller ist von allgemeiner Anwendbarkeit. Ersetzt man das Anilin durch Toluidin, so erhält man die Methylchinaldine in ortho-, meta- oder para-Stellung, je nach dem man von o- m- oder p-Toluidin ausgeht.

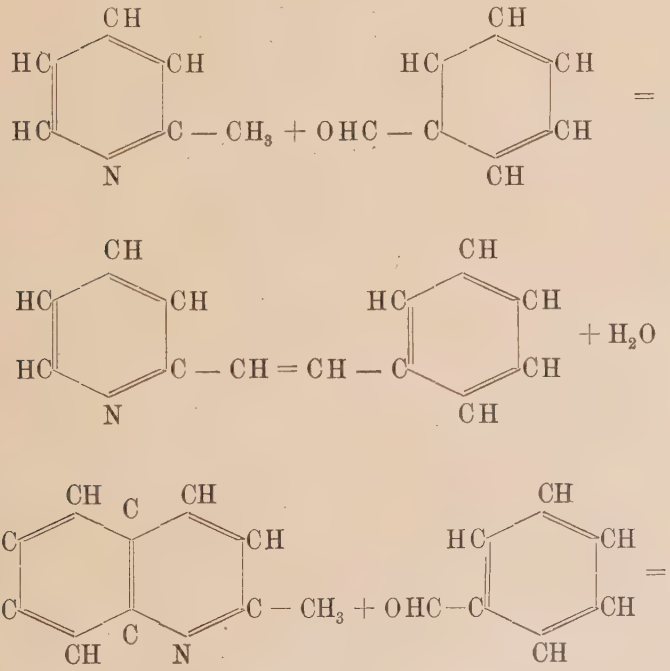
Ebenso wie die entsprechenden Verbindungen aus der Pyridinreihe, die Picoline, so haben auch die Chinaldine die Fähigkeit sich mit Aldehyden zu kondensieren. Scheinbar ist diese Neigung in der Chinolinreihe sogar noch stärker als bei den Picolinen vorhanden. Denn während im allgemeinen Picolinkondensationen in der geschlossenen Röhre unter Druck ausgeführt werden müssen, kondensieren sich die Chinaldine sehr häufig schon beim Erhitzen im offnen Kölbchen mit Aldehyden.

Geschieht eine Kondensation unter Wasseraustritt, so entstehen die sogenannten Stilbazole. Findet dagegen nur eine blosse Addition statt, so gelangt man zu Körpern, für

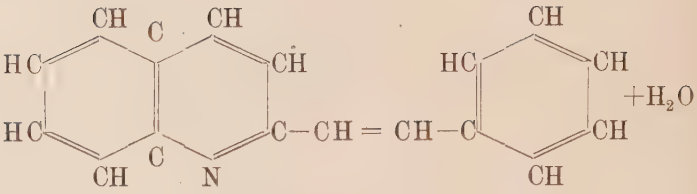
die Ladenburg[1]) den Namen Alkamine oder Alkine eingeführt hat.

Da bei Kondensationen von Chinaldinen mit Aldehyden eine analoge Bezeichnung bisher fehlte, ist kürzlich von Ladenburg eine solche gewählt worden, die Gasda zuerst in seiner noch zu veröffentlichenden Inauguraldissertation anwendet.

Ebenso wie Baurath[2]) das Kondensationsprodukt von α-Picolin mit Benzaldehyd α-Stilbazol nennt, gibt Ladenburg dem bei der entsprechenden Kondensation mit Chinaldin entstandenen Körper den Namen α-Irazol.



[1]) Ber. 14, 1876.
[2]) Ber. 20, 2719.



Das starke Lichtbrechungsvermögen dieser Irazole war es vor allem, das die Veranlassuug zur Wahl des vorliegenden Namens gab.

Bei der in meiner Arbeit ausgeführten Kondensationen von Anisaldehyd, Cuminol und o-nitro-Benzaldehyd mit p-Methylchinaldin gelangte ich demnach zu Körpern, denen nach der neuen Ladenburg'schen Nomenclatur die Namen:

p-Methyl-α-p-Methoxy-Irazol,
p-Methyl-α-p-Isopropyl-Irazol,
p-Methyl-α-o-Nitro-Irazol,

zukommen. Bei einer vierten Kondensation von Furfurol mit p-Methyl-Chinaldin konnte eine entsprechende Bezeichnung nicht gewählt werden, da das Furfurol nicht zu den aromatischen Aldehyden gehört.

Experimenteller Teil.

Ueber p-Methyl-α-p-Methoxy-Irazol.

Das zur Kondensation notwendige p-Methylchinaldin wurde nach den Angaben Doebners und von Millers[1]) hergestellt.

Auf dem Wasserbade wurden in einem geräumigen Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 200 g. p-Toluidin, 300 gr. Paraldehyd und 400 gr. Salzsäure einige Stunden schwach erwärmt. Das gebildete p-Methylchinaldin wurde mit festem Kali als schwarzbraunes, harziges Oel abgeschieden und mit Aether aufgenommen.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kali und nach dem Abdestillieren des Aethers wurde die Base der fraktionierten Destillation unterworfen, abweichend von den Angaben Doebners und v. Millers, die das p-Methylchinaldin mit Wasserdampf übertrieben. Das p-Methylchinaldin siedet bei 266—67°; es wurden die Fraktionen von 240—260°, von 260—270° und von 270—290° getrennt aufgefangen. Beim Einstellen in eine Kältemischung und nach dem Impfen der Flüssigkeit mit festem p-Methylchinaldin krystallisierte aus jeder der Fraktionen eine ziemlich bedeutende Menge von p-Methylchinaldin aus. Von dem beigemengten Oel wurde es abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus Aether in schönen, grossen Krystallen erhalten.

[1]) Ber. 16, 2464.

Der zur Verwendung kommende Anisaldehyd hatte den Siedepunkt 248° und war von Kahlbaum-Berlin bezogen worden.

In einem Erlenmeyer-Kolben mit Steigrohr wurden molekulare Mengen von Base und Aldehyd auf dem Oelbade bei Gegenwart einiger Körnchen Chlorzink bis auf 160—170°, erhitzt. Schon bei 120° konnte man deutlich beobachten, dass sich an den Wänden des Kolbens Wasser niederschlug, ein Zeichen, dass die Reaktion unter Wasseraustritt von statten ging. Bei Steigerung der Temperatur bis auf 170° nahm die Wasserabspaltung bedeutend zu. Nach einer halben Stunde wurde der Kolben herausgenommen und abgekühlt. Hierbei erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einer festen, gelblich-weissen Masse, die zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds mehrmals mit Aether gewaschen und schliesslich in Alkohol gelöst wurde. Die alkoholische Lösung wurde etwa drei Stunden mit Tierkohle gekocht und heiss von der Tierkohle durch Filtrieren getrennt.

Beim Erkalten des Filtrats krystallisierte die neue Base in silberglänzenden Blättchen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen im Trockenschrank und Exsikkator hatte sie den Schmelzpunkt 122°.

Analyse:

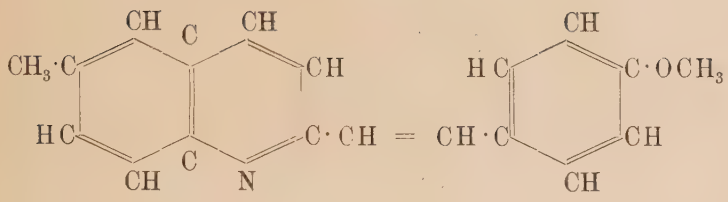
0,1562 gr. Substanz lieferten:
0,4739 gr. CO_2
0,0890 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{19}H_{17}ON$	
C % = 82,91	82,75
H % = 6,18	6,33

Die Reaktion ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_{10}H_8NCH_3 + C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot COH = C_{19}H_{17}ON + H_2O.$$

Der neu erhaltenen Base kommt die nachstehende Konstitutionsformel zu:



Nach der erwähnten Ladenburgschen Nomenklatur erhält sie den Namen p-Methyl-α-p-Methoxy-Irazol.

Die Base ist löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton, Eisessig, fast unslöslich in Aether.

Die Ausbeute ist bei der oben angegebenen Temperatur von 160—170° eine bedeutende, sie beträgt ungefähr 50—60% der theoretischen Ausbeute. Erhitzt man höher, so erhält man sehr viel Schmieren, was natürlich die Reinigung der Base erschwert.

Salzsaures Salz.

$C_{19}H_{17}ON \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 311,5)

Die Base wurde in heissem Alkohol gelöst und Salzsäure hinzugefügt. Beim Erkalten fiel das salzsaure Salz in kleinen, gelbroten Nädelchen aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem, salzsäurehaltigen Alkohol analysenrein erhalten wurden.

Das salzsaure Salz ist löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser, unlöslich dagegen in Aether.

Bei der Temperatur von 220° beginnt es sich allmählich zu zersetzen.

Analyse:

0,1373 gr. Substanz ergaben:
0,3690 gr. CO_2
0,0750 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}ON \cdot HCl$	
C % = 73,19	73,29
H % = 5,78	6,07.

Das Platindoppelsalz.

$(C_{19}H_{17}ON \cdot HCl)_2 PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 958).

Die alkoholische Lösung des analysenreinen, salzsauren Salzes wurde in der Wärme mit Platinchloridlösung versetzt. Sofort schied sich das Platinsalz in mikroskopisch kleinen, orangefarbenen Nadeln ab, die sich bei 210° bräunen und sich dann allmählich zersetzen.

Das Salz wurde mit Alkohol und Aether ausgewaschen und analysiert.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1536 gr. Substanz ergaben:
0,0307 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % 20,14	19,99

Das Golddoppelsalz.

$(C_{19}H_{17}ON \cdot HCl)AuCl_3$.

(Mol.-Gew. = 615,2).

Zu der alkoholischen Lösung des reinen, salzsauren Salzes wurde in der Wärme Goldchlorid im Ueberschuss gesetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Golddoppelsalz in kleinen, braungefärbten Nadeln aus, die in Alkohol wenig löslich, in Aether unlöslich sind.

Nach dem Auswaschen mit wenig Alkohol und Aether wurde das Salz getrocknet und analysiert. Es schmilzt bei 211—212°.

Analyse: Goldbestimmung.

0,2212 gr. Substanz ergaben:
0,0705 gr. Au

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 32,05	31,87

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{19}H_{17}ON \cdot HCl)HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 582,3)

Zu einer heissen, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde erwärmtes Quecksilberchlorid im Ueberschuss hinzugefügt. Das Salz krystallisierte in schönen, langen, orangefarbenen Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus salzsaurem, ein wenig verdünnten Alkohol wurde es abgesaugt, mit etwas Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet.

Bei 200° beginnt es sich zu färben und schmilzt bei 230°.

Analyse:

0,1586 gr. Substanz ergaben:
0,2292 gr. CO_2
0,0480 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 39,16	39,42
H % = 3,12	3,39

Das Pikrat.

$C_{19}H_{17}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$

(Mol.-Gew. = 504,36)

Zur erwärmten, alkoholischen Lösung der Base wurde eine alkoholische Pikrinsäurelösung im Ueberschuss hinzugefügt. Sofort fiel das pikrinsaure Salz als gelbgefärbte Masse aus, die abfiltriert und mit Alkohol und Aether aus-

gewaschen wurde. In Alkohol ist das Pikrat nur schwer löslich, in Aether unlöslich. Es wurde daher längere Zeit am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol gekocht. Beim Erkalten der Lösung schied es sich in kleinen, gelben Nadeln ab, die bei 225° schmolzen.

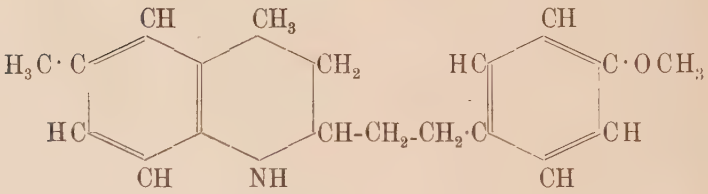
Analyse:

0,1271 gr. Substanz ergaben:

12 ccm. Stickstoff bei 20° C. und 758 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{17}ON \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	
$N\,\% = 11{,}11$	10,78

Ueber p-Methyl-α-p-Methoxy-Irazolin.



Die Base wurde nach der bekannten Ladenburg'schen Methode einer Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen.

Zu diesem Zweck wurden 10 gr. p-Methyl-α-p-Methoxy-Irazol in circa 200 ccm. absolutem Alkohol gelöst. Die heisse Lösung wurde durch einen Tropftrichter nach und nach in einen geräumigen Kolben gegossen, in dem sich 40 gr. Natrium befanden, und der durch ein T-Rohr mit zwei hintereinander geschalteten Rückflusskühlern verbunden war. Es erfolgte eine heftige Reaktion, die erst beendigt war, als sich das gesamte Natrium in Alkoholat umgewandelt hatte. Nun wurde der Kolben abgekühlt und das entstandene Alkoholat durch Hinzufügen einer gleichen Menge Wasser zersetzt. Nachdem der Alkohol durch Abdestillieren entfernt war, schied sich an der Oberfläche ein braunes Oel ab, das

im Scheidetrichter mit Aether aufgenommen und nach längerem Ausschütteln von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb eine dicke, honigartige, gelbe Masse zurück, aus der die Base nicht krystallinisch gewonnen werden konnte. Um sie analysenrein zu erhalten, wurde sie über das salzsaure Salz gereinigt, das sehr leicht und schön krystallinisch zu erhalten ist.

Zu diesem Zweck wurde die ätherische Lösung der Base in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit Salzsäure ausgeschüttelt. Das fast weiss ausgefallene, salzsaure Salz wurde abgesaugt und aus salzsaurem Alkohol, dem ein wenig Aether beigefügt wurde, umkrystallisiert. Das so gewonnene Salz, das bei der Analyse richtige Resultate lieferte, wurde in einem kleinen Scheidetrichter zusammen mit Kalilauge und Aether geschüttelt, bis sich das Salz vollkommen in die Base verwandelt und infolgedessen in Aether gelöst hatte. Nach dem Trocknen der von der Kalilauge getrennten, ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat krystallisierte die Base in dicken, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln aus, die bei 87—88° schmolzen.

Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig.

Analyse:

0,1517 gr. Substanz lieferten:
0,4505 gr. CO_2
0,1114 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{23}ON$	
C % = 81,13	80,99
H % = 8,18	8,15

Salzsaures Salz.

$C_{19}H_{23}O \cdot N \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 371,7).

Das salzsaure Salz wurde wie schon bei der Reinigung der Base angegeben, durch Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol gewonnen. Es fällt in schönen weissen Nadeln aus, die bei 220—222° schmelzen.

Es ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse:

0,1949 gr. Substanz ergaben:
0,5137 gr. CO_2
0,1380 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{19}H_{23}ON \cdot HCl$	Gefunden:
C % = 71,76	71,52
H % = 7,63	7,82

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{19}H_{23}ON \cdot HBr$

(Mol.-Gew. = 362).

Die ätherische Lösung der Base wurde mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Bromwasserstoffsäure ausgeschüttelt. Sofort schied sich das bromwasserstoffsaure Salz in kleinen, weissen Nadeln ab, die abfiltriert und aus schwach bromwasserstoffsaurem Alkohol umkrystallisiert wurden. Es fiel in schönen, weissen Nadeln aus, wurde mit etwas Alkohol und Aether gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und der Analyse unterworfen.

Es ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, un- in Aether.

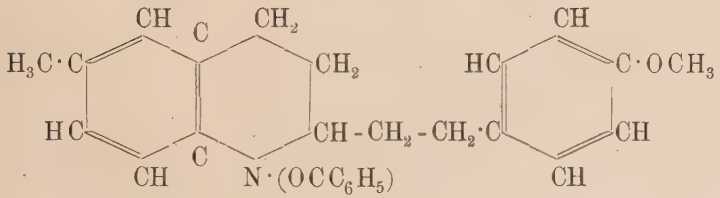
Schmelzpunkt: 214°.

Analyse:

0,1242 gr. Substanz lieferten:
0,2858 gr. CO_2
0,0782 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{19}H_{23}ON \cdot HBr$	Gefunden:
C % = 62,98	62,76
H % = 6,69	6,99

Benzoïlverbindung der reduzierten Base.



Die Lösung der Base in Chloroform wurde zusammen mit Natronlauge und der berechneten Menge Benzoïlchlorid in einem Tropftrichter längere Zeit tüchtig geschüttelt. Nachdem der Geruch nach Benzoïlchlorid vollkommen verschwunden war, wurde die Chloroformlösung von der Natronlauge getrennt und das Chloroform abgedampft.

Es blieb schliesslich eine honigartige Masse zurück, die in heissem Alkohol gelöst wurde. Nach längerem Stehen schied sich das Benzoat in dicken, weissen, tafelförmigen Krystallen ab, die anscheinend dem monoklinen System angehören.

Es schmilzt bei 80° und ist in Alkohol, Chloroform und Aether löslich.

Analyse:

0,1214 gr. Substanz ergaben:
0,3600 gr. CO_2
0,0802 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{17}O_2N$	
C % = 80,98	80,88
H % = 7,08	7,32

Ueber p-Methyl-α-p-Isopropyl-Irazol.

Molekulare Mengen von p-Methylchinaldin und Cuminol wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr auf circa 150—160° unter Zusatz von einigen Körnchen Chlorzink etwa eine halbe Stunde erhitzt. Schon bei 120° war eine Abspaltung von Wasser, das sich an den Wänden des Kolbens niederschlug, deutlich sichtbar. Nach dem Erkalten zeigte sich im Kolben eine braungelbe, dickflüssige Masse, die in Alkohol und Aether löslich war. Zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds und der Schmieren wurde die entstandene Base in das salzsaure Salz übergeführt, das in Aether unlöslich ist. Schmieren und überschüssiges Aldehyd konnten daher jetzt leicht durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden.

Nach dem Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol wurde das salzsaure Salz in die Base zurückverwandelt, und diese aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert. Sie wurde schliesslich in langen, weissen Nadeln erhalten, die bei 115—116° schmolzen.

Die Analyse ergab das folgende Resultat:

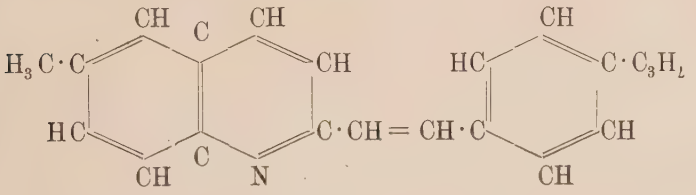
0,1041 gr. Substanz ergaben:
0,3340 gr. CO_2
0,0720 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{21}N$	
C % = 87,73	87,51
H % = 7,38	7,68.

Die Reaktion hat sich nach der folgenden Gleichung vollzogen:

$$C_{11}H_{11}N + C_6H_5 \cdot C_3H_7 = C_{21}H_{21}N + H_2O.$$

Das p-Methyl-α-p-Isopropyl-Irazol hat demnach die nachstehende Konstitutionsformel:



Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn, unlöslich dagegen in Wasser. Die Ausbeute an Base beträgt 40—50 % der theoretischen.

Salzsaures Salz.

$C_{21}H_{21}N \cdot HCl + 2H_2O$

(Mol.-Gew. = 359,7.)

Die alkoholische Lösung der reinen Base wurde mit Salzsäure versetzt. Aus der eingeengten Lösung schied sich beim Erkalten das salzsaure Salz in grünlichgelben, schönen Nadeln ab. Es wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert, schliesslich auf ein Filter gebracht, mit etwas Alkohol und Aether ausgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und der Analyse unterworfen. Bei 170° beginnt es sich zu bräunen und schmilzt ungenau bei 210°.

Analyse:

0,1687 gr. Substanz ergaben:
0,4315 gr. CO_2
0,1110 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{21}H_{21}N \cdot HCl + 2H_2O$	
C % = 70,05	69,76
H % = 7,30	7,31

Das Platindoppelsalz.
$(C_{21}H_{21}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$
(Mol.-Gew. = 984).

Beim Versetzen einer heissen, vollkommen analysenreinen, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit erwärmter Platinchloridlösung fiel das Platindoppelsalz in kleinen, würfelförmigen Krystallen aus. Es wurde abfiltriert, zur Entfernung der im Ueberschuss zugefügten Platinchloridlösung mit Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen.

Bei 220° fängt es an zu sintern und zersetzt sich allmählich.

Analyse: Platinbestimmung.

0,1090 gr. Substanz lieferten:
0,0216 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{21}H_{21}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
Pt % = 19,82	19,76

Das Golddoppelsalz.
$(C_{21}H_{21}N \cdot HCl) \cdot AuCl_3$
(Mol.-Gew. = 627.)

Die heisse, analysenreine, alkoholische Lösung des salzsauren Salzes wurde mit erwärmter Goldchloridlösung im Ueberschuss versetzt. Sofort fiel das Golddoppelsalz in

feinen, hellgelben, verfilzten Nadeln aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser, wenig Alkohol und Aether wurde es im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert.

Schmelzpunkt: 162—163°.

Mehrere Goldbestimmungen ergaben stets einen zu geringen Gehalt an Gold.

Das Quecksilberdoppelsalz

$(C_{21}H_{21}N \cdot (HCl)HgCl_2$.

(Mol.-Gew. = 594,4).

Das Quecksilberdoppelsalz fiel aus der warmen, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Quecksilberchlorid als orangefarbener Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in nadelförmigen Blättchen erhalten, die bei 178° schmolzen.

Analyse:

0,1579 gr. Substanz ergaben:
0,2440 gr. CO_2
0,0574 gr. H_2O

Berechnet für: $(C_{21}H_{21}N \cdot HCl)HgCl_2$		Gefunden:
C %	42,39	42,15
H %	3,74	4,05

Einwirkung von Brom auf p-Methyl-α-p-Isopropyl-Irazol.

Da die Konstitutionsformel der Base eine doppelte Bindung aufweisst, so war zu erwarten, dass bei Einwirkung von Brom zwei Atome Brom addiert werden.

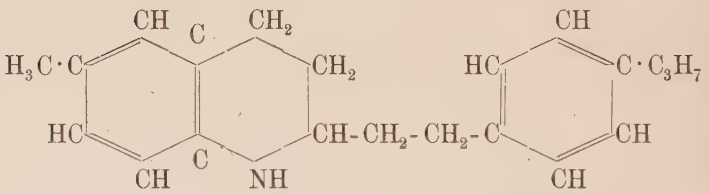
Zu diesem Zweck wurde die reine Base in Schwefelkohlenstoff gelöst und in der Kälte eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zugefügt. Es trat augenblicklich eine Entfärbung ein und das neugebildete Dibromid fiel als gelber

Niederschlag aus. Nachdem Bromlösung im Ueberschuss zugesetzt war, wurde der Schwefelkohlenstoff und das überschüssige Brom abgedampft, und der zurückbleibende Niederschlag in Aceton gelöst, aus dem das Dibromid in gelben Nadeln auskrystallisierte.

Bei 220° beginnt es sich zu bräunen und schmilzt bei 248°—249°. Es ist löslich in Alkohol und Eisessig, krystallisiert jedoch aus diesen Lösungsmitteln nur sehr langsam und schwer aus. Anscheinend ist es nicht sehr beständig.

Die Analyse ergab einen zu geringen Gehalt an Brom, was wahrscheinlich einer teilweisen Zersetzung in Base und Brom zuschreiben ist.

Ueber p-Methyl-α-p-Isopropyl-Irazolin.



Das p-Methyl-α-p-Isopropyl-Irazol wurde einer Ladenburgschen Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen.

Eine absolut alkoholische Lösung von circa 10 gr. Base wurde nach der schon oben beschriebenen Methode mit der vierfachen Gewichtsmenge Natrium in einem grossen Kolben zusammengebracht.

Nach Beendigung der entstandenen Reaktion wurde der abgekühlte Kolbeninhalt mit einem gleichen Quantum Wasser versetzt, und der Alkohol durch Abdestillieren entfernt. Die Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich ein gelbes Oel abgeschieden hatte, wurde in einem Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt, und die abgetrennte ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat einige Tage getrocknet. Nachdem die Lösung

vom Kaliumkarbonat getrennt und der Aether im Vakuumexsikkator entfernt war, blieb ein hellgelbes Oel zurück, das auch bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es wurde daher einer Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 13 mm. Druck ging die Base bei circa 235° über. Eine genauere Bestimmung konnte leider nicht ausgeführt werden, da die bei der Reduktion erzielten Ausbeuten stets ziemlich gering waren.

Die reduzierte Base ist ein hellgelbes Oel, besitzt keinen charakteristischen Geruch, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich dagegen in Wasser.

Analyse:

0,2007 gr. Substanz lieferten:
0,6271 gr. CO_2
0,1695 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{21}H_{27}N$	Gefunden:
C % = 85,72	85,21
H % = 9,30	9,38

Salzsaures Salz.

$C_{21}H_{27}N \cdot HCl$
(Mol.-Gew. = 329,8).

Die ätherische Lösung der Base wurde in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure tüchtig geschüttelt.

Das salzsaure Salz fiel als weisser Niederschlag aus und wurde aus schwachsaurem Alkohol, dem etwas Aether beigefügt war, umkrystallysiert. Es wurde in schönen, weissen Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen im Exsikkator bei 204° schmolzen. Es ist löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, nicht löslich in Aether.

Analyse:

0,1107 gr. Substanz ergaben:
0,3094 gr. CO_2
0,0875 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{21}H_{27}N.HCl)$	
C % = 76,41	76,23
H % = 8,58	8,78

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{21}H_{27}N \cdot HBr.$

(Mol.-Gew: = 360,2).

Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung der Base mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Bromwasserstoffsäure fiel das bromwasserstoffsaure Salz in kleinen Nädelchen aus. Aus bromwasserstoffsaurem Alkohol krystallisierte es in feinen, weissen Nadeln, die abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Es ist löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Schmelzpunkt: 218°.

Analyse:

0,1274 gr. Substanz lieferten:
0,3159 gr. CO_2
0,0852 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{27}N \cdot HBr.$	
C % = 67,33	67,62
H % = 7,29	7,43

Versuche zur Darstellung einiger anderer Salze des p-Methyl-α-p-Isopropyl-Irazolins.

Das Platindoppelsalz.

Zu einer verdünnten alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde in der Kälte Platinchloridlösung hinzugefügt. Das Platindoppelsalz fiel in kleinen, braun gefärbten Oeltröpfchen aus, die sich anscheinend schon bei geringer Erwärmung zersetzten.

Das Golddoppelsalz.

Dasselbe fiel ebenfalls auf Zusatz von Goldchloridlösung als grünlich gefärbtes, scheinbar sehr unbeständiges Oel aus.

Das Quecksilberdoppelsalz.

Dieses wurde durch Quecksilberchlorid als gelbel Oel erhalten.

Das Pikrat.

Das Pikrat fiel beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in kleinen gelben Nädelchen aus, die jedoch bei der Analyse einen zu geringen Gehalt an Stickstoff ergaben.

Ueber α-Furanaethan-p-Methylchinolin.

In einem kleinen Erlenmeyer-Kolben wurden molekulare Mengen von p-Methylchinaldin und Furfurol unter Zusatz von etwas Zinkchlorid auf dem Oelbade erhitzt. Ebenso wie bei den schon angegebenen Kondensationen zeigte sich bald eine bedeutende Abspaltung von Wasser. Die Temperatur des Oelbades wurde ungefähr eine halbe Stunde auf 170—180° erhalten. Nach dem Abkühlen des Kölbchens wurde der gelbbraune Inhalt fest. Auf ein Filter

gebracht, wurde er zunächst etwas mit Aether zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds und der Schmieren gewaschen, dann in Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht. Aus dieser noch braungefärbten, von der Tierkohle befreiten Lösung schied sich die neue Base in gelblichweissen, langen Nadeln ab.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sie schliesslich in rein weissen Nadeln erhalten, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Exsikkator bei 113° schmolzen.

Analyse:

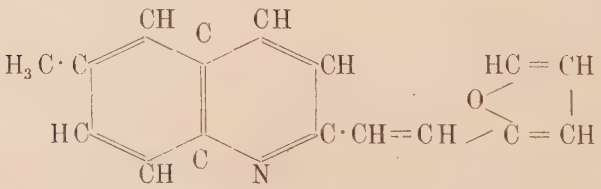
0,1034 gr. Substanz ergaben:
0,4007 gr. CO_2
0,0702 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}NO$	
C % = 81,64	81,37
H % = 5,59	5,80

Base und Aldehyd haben sich demnach folgendermassen kondensiert:

$$C_{11}H_{11}N + C_5H_4O_2 = C_{16}H_{13}NO + H_2O.$$

Dem enstandenen α-Furanäthen-p-Methylchinolin kommt die nachstehende Konstitutionsformel zu:



Die Base ist löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeuten an Base sind ziemlich beträchtlich, und zwar betragen sie circa 50—60 % der theoretischen Ausbeute.

Salzsaures Salz.

$C_{16}H_{13}NO \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 271,6)

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure fiel das salzsaure Salz als braungelber Niederschlag aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren wurde es in schönen, langen goldgelben Nadeln erhalten, die abfiltriert, mit Alkohol und Aether nachgewaschen, getrocknet und analysiert wurden.

Bei 210° beginnt es sich zu bräunen und ist bei 240° vollkommen zersetzt. Es ist löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse:

0,1340 gr. Substanz lieferten:

0,3458 gr. CO_2

0,0662 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{13}NO \cdot HCl$	Gefunden:
C % = 70,68	70,38
H % = 5,21	5,48

Das Platindoppelsalz.

$(C_{16}H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 879,9).

Das Platinsalz fiel beim Zusatz von heisser Platinchloridlösung zu einer erwärmten alkoholischen Lösung des vollkommen analysenreinen, salzsauren Salzes in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln aus. Es wurde aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert und der Analyse unterworfen*)

---

*) Von 230° an zersetzt es sich.

Analyse: Platinbestimmung:
0,2286 gr. Substanz ergaben:
0,0502 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{13}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$	
Pt % 22,14	21,96

Das Quecksilberdoppelsalz.
$(C_{16}H_{13}NO \cdot HCl)HgCl_2$
(Mol.-Gew. = 543,3).

Zu einer erwärmten, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde im Ueberschuss heisse Merkurichloridlösung hinzugefügt. Beim Erkalten krystallisierte das Quecksilberdoppelsalz in schönen, rötlich-gelben Nadeln aus. Es war nach ein maligem Umkrystallisieren analysenrein und schmolz bei 198° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Analyse:
0,1807 gr. Substanz ergaben:
0,2345 gr. CO_2
0,0470 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{16}H_{13}NO \cdot HCl)HgCl_2$	
C % = 35,34	35,39
H % = 2,54	2,89

Bromwasserstoffsaures Salz.
$C_{16}H_{13}NO \cdot HBr$.
(Mol.-Gew. = 316,1).

Die analysenreine, alkoholische Lösung der Base wurde mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Bromwasserstoff versetzt, wobei sich das bromwasserstoffsaure Salz als braungelber Niederschlag abschied. Aus schwach bromwasserstoff-

saurem Alkohol umkrystallisiert, fiel es in gelben Nadeln aus, die abfiltriert und mit wenig Alkohol und Aether gewaschen wurden.

Das Salz ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Schmelzpunkt: Zersetzlich von 210° an.

Analyse:

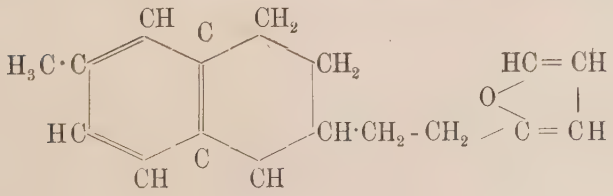
0,1678 gr. Substanz ergaben:
0,3717 gr. CO_2
0,0700 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}NO \cdot HBr$	
C % = 60,74	60,41
H % = 4,37	4,63

Versuch zur Darstellung des Dibromids.

Analysenreine Base wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel versetzt. Sofort trat eine Entfärbung der Bromlösung ein und das Dibromid fiel als gelber Niederschlag aus. Bei der geringsten Erwärmung jedoch trat eine Zersetzung des Körpers unter deutlicher Abscheidung von Brom ein. Es musste daher auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden.

Ueber α-Furanäthan-tetrahydro-p-Methylchinolin.



Das α-Furanäthen-p-Methylchinolin wurde einer Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen nach der schon früher beschriebenen Ladenburg'schen Methode. Nach dem Zersetzen des bei der Reaktion entstandenen Alkoholats durch Wasser und nach dem Abdestillieren des Alkohols schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein braunes Oel ab, das im Scheidetrichter mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem der Aether im Vakuumexsikkator verdampft war, wurde die Base, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, einer Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 13 mm. Druck ging sie bei 196—198° als rötlich-gelbes Oel über. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und besitzt keinen charakteristischen Geruch.

Analyse:

0,1091 gr. Substanz ergaben:
0,3177 gr. CO_2
0,0811 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{19}NO$.	
C % = 79,60	79,42
H % = 7,96	8,25

Salzsaures Salz.
$C_{16}H_{19}NO \cdot HCl$.
(Mol.-Gew. = 277,7)

Die Base wurde in einem Gemisch von Aether und Alkohol gelöst und Salzsäure hinzugefügt. Das salzsaure Salz fiel sofort als rötlich-weisser Niederschlag aus, und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol, dem etwas Aether beigefügt war, in schönen, weissen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 170°. Es ist löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Analyse:

0,1306 gr. Substanz ergaben:
0,3318 gr. CO_2
0,0890 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{19}NO \cdot HCl$	
C % = 69,14	69,29
H % = 7,27	7,57

Bromwasserstoffsaures Salz.

Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung der Base mit wässriger Bromwasserstoffsäure schied sich das bromwasserstoffsaure Salz als rötlich-weisser Niederschlag ab. Es wurde in bromwasserstoffsaurem Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Dadurch wurde es in kleinen weissen Nadeln erhalten, die sich aber schon nach kurzer Zeit braunrot färbten und zersetzten. Man konnte deutlich die Abscheidung von Bromwasserstoffsäure an aufsteigenden Dämpfen beobachten.

Es schmilzt bei 98° unter gleichzeitiger Zesetzung.

Ueber p-Methyl-α-o-Nitro-Irazol.

Die Kondensation von p-Methylchinaldin mit o-Nitrobenzaldehyd wurde unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt wie bei den schon beschriebenen Kondensationen. Es wurden molekulare Mengen von Base und Aldehyd in einem Erlenmeyer-Kolben unter Zusatz von etwas Chlorzink auf 150 bis 160° erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde war die Reaktion, die sich unter Wasserabspaltung vollzog, beendet. Das Kondensationsprodukt war eine dunkelbraun gefärbte,

harzige Masse, die zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds und der entstandenen Schmieren mit Aether gewaschen und auf ein Filter gebracht wurde. Der so erhaltene, gelbliche Körper wurde in Alkohol gelöst, und die Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht. Aus der von der Tierkohle befreiten Lösung krystallisierte die neue Base in langen, gelblichweissen Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren war sie fast rein weiss und hatte den Schmelzpunkt 104—105°. Lässt man sie jedoch sehr langsam auskrystallisieren, so kann man sie auch in grossen, würfelähnlichen Krystallen erhalten, die anscheinend dem rhombischen System angehören. Die Base kann daher als dimorph bezeichnet werden.

Analyse:

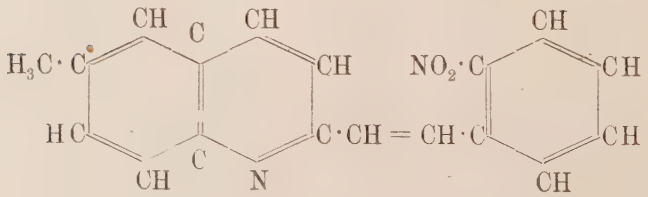
0,1567 gr. Substanz ergaben:
0,4028 gr. CO_2
0,0757 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 + H_2O$	
C % = 70,09	70,10
H % = 5,24	5,36

Die Reaktion, durch welche die Base gewonnen wurde, entspricht der folgenden Gleichung:

$$C_{11}H_{11}N + C_6H_4 \cdot NO_2CHO = C_{18}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$

Es kommt daher der neuen Base die nachstehende Konstitutionsformel zu:



Die Base ist löslich in Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton, Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Aether und Wasser.

Die bei der Kondensation erzielte Ausbeute an Base betrug circa 50% der theoretischen Ausbeute.

Das Salzsaure Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 326,7).

Die reine Base wurde in Alkohol gelöst und in der Wärme Salzsäure zugesetzt. Sofort fiel das salzsaure Salz in kleinen würfelförmigen, schwach gelb gefärbten Blättchen aus.

Da das Salz nur äusserst schwer löslich ist, wurde es aus analysenreiner Base gewonnen und brauchte daher nicht umkrystallisiert zu werden. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether wurde es getrocknet und analysiert.

Bei einer Schmelzpunktbestimmung ergab sich, dass es bei 220° anfing sich zu färben und dass es sich dann allmählich zersetzte.

Analyse:

0,1710 gr. Substanz lieferten:
0,4141 gr. CO_2
0,0743 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden:
C % = 66,11	66,05
H % = 4,64	4,82

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 990).

Die alkoholische Lösung des reinen, salzsauren Salzes wurde in der Hitze mit Platinchloridlösung im Ueberschuss versetzt. Das Platinsalz fiel augenblicklich in kleinen, roten Nadeln aus, die bei 180° zu sintern begannen und schliesslich undeutlich bei 200° schmolzen.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2101 gr. Substanz ergaben:
0,0410 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4$	
Pt % = 19,68	19,52

Das Goldoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 629,8)

Beim Zusatz von Goldchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des reinen, salzsauren Salzes fiel das Goldsalz als hellgelber, schwammiger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol wurde es in kleinen, gelben Nadeln erhalten, die sich bei 180° färbten und bei 204° schmolzen. Die Analyse ergab einen zu geringen Gehalt an Gold.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 597,6.)

Eine heisse, alkoholische Lösung des salzsauren Salzes wurde im Ueberschuss mit erwärmter Quecksilberchlorid-

lösung versetzt. Beim Erkalten schied sich das Queksilbersalz in langen, feinen, gelben Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus salzsaurem Alkohol analysenrein erhalten wurden.

Schmelzpunkt: 260°.

Analyse:

0,1262 gr. Substanz lieferten:
0,1678 gr. CO_2
0,0321 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$	
C % = 36,15	36,26
H % = 2,54	2,82.

Einwirkung von Brom auf p-Methyl-α-o-Nitro-Irazol.

Wie schon oben angegeben, enthält die Konstitutionsformel der Base eine doppelte Bindung. Es wurde daher versucht, ein Bromadditionsprodukt darzustellen.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde in der Wärme mit einer alkoholischen Bromlösung versetzt. Es trat augenblicklich eine Entfärbung des Broms ein und ein gelber Niederschlag fiel aus, der abfiltriert und zur Entfernung des überschüssigen Broms mit etwas Alkohol und Aether gewaschen wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde das Dibromid in kleinen, blattförmigen angeordneten Nadeln gewonnen.

Es zersetzt sich allmählich von 210° an.

Analyse:

0,1557 gr. Substanz lieferten:
0,2731 gr. CO_2
0,0486 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2Br_2$	
C % = 48,00	47,84
H % = 3,14	3,46.

Versuch zur Reduktion des p-Methyl-α-o-Nitro-Irazols mittelst Natrium und Alkohol.

Nach Ladenburgs Methode wurde die Base einer Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen, zum Reduktionsinhalt des Kolbens Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestilliert. Hierbei schied sich ein brauner, harziger Körper ab, der mit Aether tüchtig geschüttelt wurde.

Nachdem die Lösung durch Filtrieren von den ungelösten Schmieren getrennt war, wurde sie mit Tierkohle am Rückflusskühler gekocht und der Aether abdestilliert. Es blieb jedoch wieder ein brauner, schmieriger Körper zurück, der sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen liess. Es wurde daher auf die Charakteristik des reduzierten Stoffes verzichtet.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Matschke, evangelischer Konfession, wurde am 21. November 1877 zu Gnadenfeld, Kreis Kosel O/S. als Sohn des damaligen Fabrikdirektors Hermann Matschke geboren.

Zuerst besuchte ich die Volksschule meines Heimatsortes, von Ostern 1890--92 das Internat zu Niesky, von Ostern 1892 bis Weihnachten 1897 die Oberrealschule zu Breslau, von Ostern 1898 bis Ostern 1899 die Friedrich-Werdersche Oberrealschule zu Berlin, die ich mit dem Zeugnis der Reife verliess. Vom Sommersemester 1899 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Breslau, wo ich am 26. Oktober 1903 das Verbandsexamen und am 8. Februar 1905 das Examen rigorosum bestand. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Freudenthal, Herz, Heydweiller, Hintze, Kükenthal, Ladenburg, London, O. E. Meyer, Scholtz, Stern, Volz.

Allen diesen Herren gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1) Eine befriedigende Erklärung für die Passivität der Metalle ist noch nicht vorhanden.

2) Die vulkanische Tätigkeit in der Jetztzeit ist eine so intensive, dass — bei Richtigkeit der Arrhenius'schen Theorie — eine solche Temperaturniedrigung ausgeschlossen ist, die notwendig wäre, um eine Vereisung von der Ausdehnung der diluvialen Eiszeit hervorzurufen.

3) Sämtliche Feldspäte sind asymmetrisch.